



REC'D PCT/PTO 21 APR 2005  
Mod. C.E. - 1-4-7  
PCT/EP 03/06592  
14 08 2003  
#2

**Ministero delle Attività Produttive**  
**Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività**  
**Ufficio Italiano Brevetti e Marchi**  
**Ufficio G2**

REC'D 29 AUG 2003  
WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. MI2002 A 002229



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

BEST AVAILABLE COPY

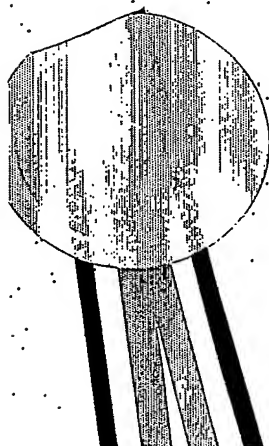
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

17 LUG. 2003

Roma, il .....

per IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano*  
D.ssa Paola Giuliano





RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 002229 REG. A

DATA DI DEPOSITO 21 10 2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

## D. TITOLO

Copolimero complessante per metalli

## L. RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad un polimero ed al procedimento per la sua produzione. In particolare si riferisce ad un polimero atto ad essere utilizzato nella preparazione di un catalizzatore per un elettrodo (anodo o catodo) di una pila, e/o cella a combustibile.

Il copolimero è rappresentato dalla formula generale  $(-A-B)_n$  dove il monomero A è il monomero derivato da un resalchilfenone con, in posizione 1 rispetto all'alchile, un gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita e il monomero B è un meta dialchil fenolo ed n è un numero compreso tra 20.000 e 100.000.

Il polimero complessato con un metallo del Gruppo VIII è usato per la preparazione di un catalizzatore.



## M. DISEGNO

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

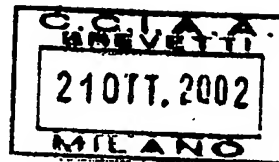
"COPOLIMERO COMPLESSANTE PER METALLI"

MI 2002 A 0 0 2 2 2 9

a nome di: IDEA LAB S.r.l.

con sede in: COLOGNO MONZESE (MI)

inventore designato: BERT Paolo



\*\*\* \*\*

La presente invenzione si riferisce ad un polimero ed al procedimento per la sua produzione. In particolare si riferisce ad un polimero atto ad essere utilizzato nella preparazione di un catalizzatore per un elettrodo (anodo o catodo) di una pila, e/o cella a combustibile.

#### Stato dell'arte

Le celle elettrochimiche sono usate per varie applicazioni quando funzionano come celle a combustibile. Il principio di funzionamento di una cella a combustibile prevede il consumo di un combustibile quale idrogeno, idrocarburo gassoso o alcool metilico all'anodo e il consumo di ossigeno al catodo per fornire energia elettrica. La ricerca e sviluppo di nuovi materiali per celle a combustibili ha avuto un rapido sviluppo negli ultimi anni in quanto le celle a combustibili sono una fonte di energia pulita, diminuiscono le emissioni e i problemi associati con lo scarico della CO<sub>2</sub> in atmosfera, hanno una alta energia specifica e non richiedono tempi di ricarica.

Il costo dell'energia elettrica prodotto da una cella a combustibile è ancora almeno un ordine di grandezza maggiore degli altri costi di generazione dell'energia elettrica, a causa anche dell'elevato costo degli elettrodi, che per aumentare le rese richiedono l'uso di catalizzatori

realizzati con metalli nobili.

Recentemente è stato proposto di supportare questi catalizzatori su supporti realizzati da polimeri o copolimeri che complessano il metallo catalizzatore.

In US-A-5240893 è descritto un polimero in forma di gel è ottenuto facendo reagire in ambiente basico un'ammina con formaldeide o un polimero della formaldeide, particelle di carbonio e un sale (acetato) del metallo o metalli. Il metallo può essere scelto dal gruppo Co, Ni, Fe, Cu, Va, Cr e Mn o da una loro miscela. Un polimero in forma di gel è ottenuto facendo reagire in ambiente basico un'ammina con formaldeide o un polimero della formaldeide, particelle di carbonio e un sale (acetato) del metallo o metalli. Si ottiene un prodotto polimerizzato in forma di gel contenente le particelle di carbone e il metallo o miscela di metalli.

In US-A-4584359 sono descritte membrane in copolimeri di vinile comprendenti unità contenenti complessi del cobalto di formula (I) legati in maniera covalente alla catena polimerica. Il copolimero è costituito da: a) monomeri di formula(I), b) 2-vinilpiridina o 4-vinilpiridina, e c) unità copolimerizzabili con a) e b), per es. stirene, metilstirene

DE-A-2549083 divulga un polimero reticolato piano e lineare di ferro-ftalocianina. L'opportuna scelta dei parametri di sintesi (temperatura, tempo di reazione, concentrazione negli effluenti e catalizzatori di polimerizzazione) premette la voluta reticolazione.

US-A-5358803 rivela un catodo catalizzato costituito da una miscela di Co acetato e polyacrylonitrile, che per migliorare la velocità di scarica di celle al Li.

È richiesto sviluppare polimeri che presentino un forte potere complessate verso vari metalli, in particolare metalli di basso costo specifico quali quelli dell'VIII gruppo del sistema periodico ed in particolare ferro, cobalto e nickel.

Il polimero deve essere stabile sia in ambienti fortemente acidi o basici e la sua preparazione ugualmente di modesto costo specifico.

Il polimero secondo la presente invenzione, grazie alla sua molecola contenente due atomi di azoto per mole, presenta un forte potere complessate verso vari metalli, in particolare ferro, cobalto e nickel.

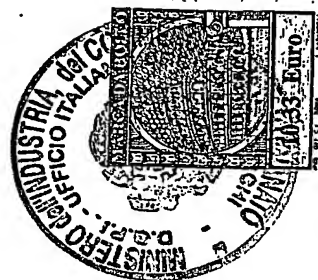
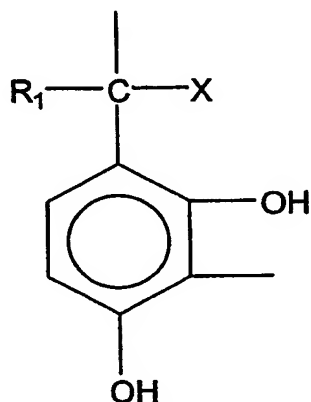
Riassunto dell'invenzione.

La presente invenzione fornisce un copolimero rappresentato dalla formula generale  $(-A-B-)_n$  dove il monomero A è il monomero derivato da un resalchilfenone con, in posizione 1 rispetto all'alchile, un gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita e il monomero B è un meta dialchil fenolo ed  $n$  è un numero compreso tra 20.000 e 100.000.

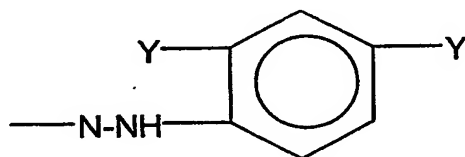
Il polimero secondo la presente invenzione, grazie ai due atomi di azoto del gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita, presenta un forte potere complessate verso vari metalli, in particolare ferro, cobalto e nickel.

Inoltre il copolimero secondo la presente invenzione complessato da uno o più metalli del VIII gruppo del sistema periodico, ed in particolare quelli complessati da uno o più metalli scelti dal gruppo VIII del sistema periodico e specialmente entro ferro, cobalto e nickel, sono molto stabili sia in ambienti fortemente acidi o basici e la sua preparazione ugualmente è di modesto costo specifico.

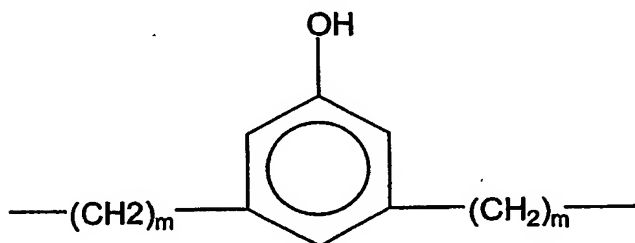
Secondo un modo di realizzazione preferenziale del copolimero secondo la presente invenzione il monomero A ha la seguente struttura



dove R1 è un alchile C1-C2 ed X il gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita di formula

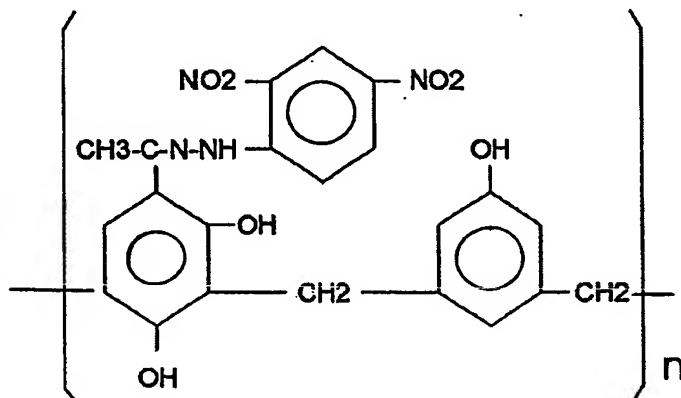


dove Y sono dei gruppi  $-\text{NO}_2$  o alogenuri  
e che il monomero B ha la seguente formula:



con  $m = 1$  o  $2$ .

Il copolimero secondo un ulteriore modo di realizzazione preferenziale comprende una struttura lineare e che è termicamente stabile sino a temperature di circa 400°C ed in particolare questa struttura comprende la seguente formula:



Il metodo di produzione di un polimero secondo la presente invenzione comprende i seguenti passaggi

- Sospendere in soluzione acida di acido solforico una fenil-idrazina bisostituita in un solvente aprotico, preferibilmente metanolo,
- Reagire con il resalchilfenone in rapporto molare 1:1 con la fenil-idrazina bisostituita
- Si disperde il corpo di fondo in acqua e si neutralizza con soda caustica
- Si aggiunge fenolo in soluzione acquosa in rapporto molare 1:1 con la fenil-idrazina bisostituita al composto ottenuto precedentemente,
- Si acidifica e si aggiunge acetaldeide o formaldeide in rapporto molare 1:1 rispetto al fenolo.

Vantaggiosamente l'aldeide viene aggiunta mantenendo la temperatura costante a circa 110°C ed in particolare l'aggiunta dell'aldeide avviene



costante a circa 110°C ed in particolare l'aggiunta dell'aldeide avviene gradualmente, in un periodo di tempo di circa 8 ore.

Il copolimero secondo la presente invenzione viene usato per la preparazione di un catalizzatore

In accordo con le prove sperimentali e le caratterizzazioni effettuate si può affermare in modo non vincolante che il potere del copolimero della presente invenzione di complessare un metallo è dato dalla presenza, oltre ai due atomi di azoto del gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita, dei gruppi ossidrilici del monomero derivato da un resalchilfenone combinati con quello, molto attivo, del meta dialchil fenol. Nella molecola così formata avviene infatti una risonanza tra i gruppi amminici (della fenil-idrazina bisostituita) e i gruppi ossidrilici (resalchilfenone) che tengono insieme il metallo in una forma metastabile. Il complesso metallo organico con il nickel, a quanto risulta da numerose prove effettuate, è un ottimo assorbente per l'ossigeno quindi può essere vantaggiosamente usato come catalizzatore positivo in pile, o celle, a combustibile.

La struttura lineare del polimero secondo la presente invenzione, grazie alla sua grandezza molare, consente di arrivare a temperature di circa 400°C prima della scomposizione pirolitica.

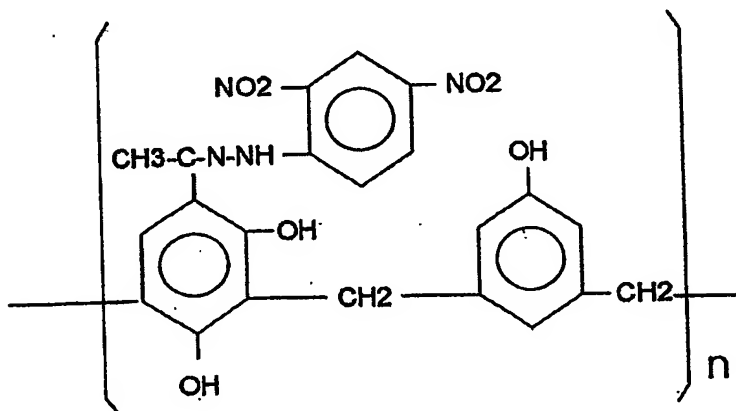
L'alta resistenza dovuta alla sua configurazione consente al polimero di resistere a soluzioni molto concentrate di potassa caustica nonché a soluzioni di acidi forti. Il metallo legato al polimero è così difficilmente separabile in soluzioni sia basiche che acide.

Preparazione del polimero secondo la presente invenzione



0.5 gr di dinitrofenilidrazina si sospendono in 100 ml di metanolo e si aggiunge acido solforico concentrato. Scaldando, la soluzione diventa limpida, si lascia raffreddare e si aggiunge in rapporto molare resacetofenone. La soluzione diviene color arancio e precipita, si filtra e si lava varie volte con acqua fredda. Il composto così ottenuto si ridisperde in acqua calda e in costante agitazione si aggiunge soda caustica sino a reazione neutra. Il prodotto precipitato si rifiltra e si lava con acqua. In peso molare rispetto alla dinitrofenilidrazina si aggiunge del fenolo e si acidifica e mantenendo la temperatura a 110°C si aggiunge in peso molare rispetto al fenolo della formaldeide al 40 %. Si forma un prodotto solido e molto viscoso di colore nero. Si lava con molta acqua fredda per togliere i prodotti non reagiti e si secca in stufa a 60°C.

Il prodotto risultante è un polimero secondo l'invenzione, il quale ha la seguente formula:



E' chiaro che i valori di peso dei componenti utilizzati sono stati indicati per produrre un determinato quantitativo minimo di polimero, e che, in proporzione, tali valori vanno adeguatamente modificati in funzione della

3798PTIT

Notarbartolo & Gervasi S.p.A.

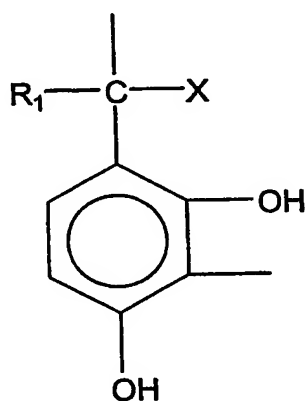


quantità di polimero da produrre.

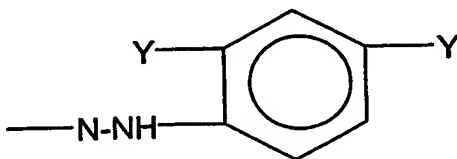
E' anche chiaro che al polimero fin qui descritto possono essere apportate modifiche non sostanziali, senza per questo uscire dall'ambito della presente invenzione.

## RIVENDICAZIONI

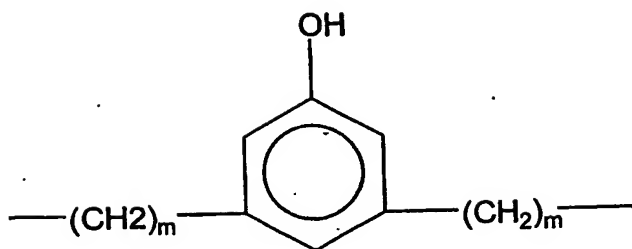
1. Copolimero rappresentato dalla formula generale  $(-A-B-)_n$  dove il monomero A è il monomero derivato da un resalchilfenone con, in posizione 1 rispetto all'alchile, un gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita e il monomero B è un meta dialchil fenolo ed  $n$  è un numero compreso tra 20.000 e 100.000.
2. Copolimero secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il monomero A ha la seguente struttura



dove  $R_1$  è un alchile C1-C2 ed  $X$  il gruppo funzionale derivato dalla fenil-idrazina bisostituita di formula



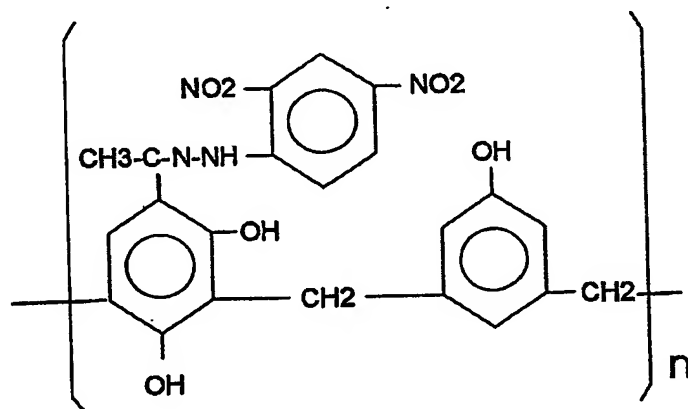
dove  $Y$  sono dei gruppi  $-NO_2$  o alugenuri  
e che il monomero B ha la seguente formula:



con  $m = 1$  o  $2$ .

3. Copolimero secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che comprende una struttura lineare e che è termicamente stabile sino a temperature di circa  $400^{\circ}\text{C}$ .

4. Copolimero secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che comprende la seguente formula:



5. Copolimero secondo la rivendicazione 1 complessato da uno o più metalli del VIII gruppo del sistema periodico.

6. Copolimero secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che il metallo complessato è uno o più metalli scelti dal gruppo: ferro, cobalto e nickel.

7. Metodo di produzione di un polimero, caratterizzato dal fatto che comprende i seguenti passaggi

- Sospendere in soluzione acida di acido solforico una fenil-idrazina bisostituita in un solvente aprotico, preferibilmente metanolo,
- Reagire con il resalchilfenone in rapporto molare 1:1 con la fenil-idrazina bisostituita
- Si disperde il corpo di fondo in acqua e si neutralizza con soda caustica
- Si aggiunge fenolo in soluzione acquosa in rapporto molare 1:1 con la fenil-idrazina bisostituita al composto ottenuto precedentemente,
- Si acidifica e si aggiunge acetaldeide o formaldeide in rapporto molare 1:1 rispetto al fenolo.

8. Metodo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che l'aldeide viene aggiunta mantenendo la temperatura costante a circa 110°C.

9. Procedimento come nella rivendicazione 7 o 8, caratterizzato dal fatto che l'aggiunta dell'aldeide avviene gradualmente, in un periodo di tempo di circa 8 ore.

10. Procedimento come nella rivendicazione 9 o 8, caratterizzato dal fatto che comprende un'ulteriore fase di lavaggio con acqua fredda, ed una fase finale di essiccazione a circa 60°C.

11. Uso di un polimero secondo le rivendicazioni da 1 a 10 per la preparazione di un catalizzatore.

(DEA/pd)

3798PTIT

Notarbartolo & Gervasi S.p.A.

Milano, il 18 Ottobre 2002

p. IDEA LAB S.r.l.

il Mandatario

  
Dr.ssa Gemma Gervasi

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.

